

Document made available under the Patent Cooperation Treaty (PCT)

International application number: PCT/JP05/006716

International filing date: 30 March 2005 (30.03.2005)

Document type: Certified copy of priority document

Document details: Country/Office: JP
Number: 2005-002587
Filing date: 07 January 2005 (07.01.2005)

Date of receipt at the International Bureau: 24 June 2005 (24.06.2005)

Remark: Priority document submitted or transmitted to the International Bureau in compliance with Rule 17.1(a) or (b)



World Intellectual Property Organization (WIPO) - Geneva, Switzerland
Organisation Mondiale de la Propriété Intellectuelle (OMPI) - Genève, Suisse

日 本 国 特 許 庁
JAPAN PATENT OFFICE

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日
Date of Application: 2 0 0 5 年 1 月 7 日

出 願 番 号
Application Number: 特 願 2 0 0 5 - 0 0 2 5 8 7

パリ条約による外国への出願
に用いる優先権の主張の基礎
となる出願の国コードと出願
番号
The country code and number
of your priority application,
to be used for filing abroad
under the Paris Convention, is

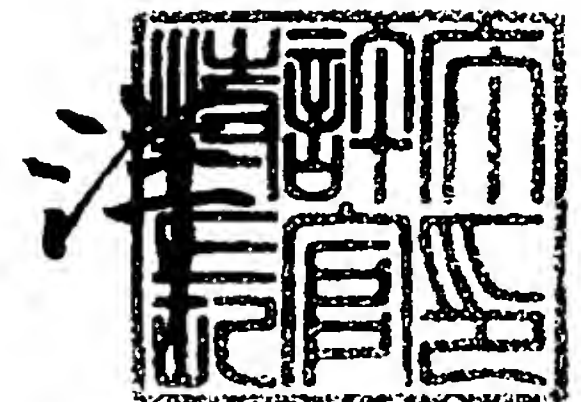
J P 2 0 0 5 - 0 0 2 5 8 7

出 願 人
Applicant(s): 横 浜 ゴ ム 株 式 会 社

2 0 0 5 年 6 月 8 日

特許庁長官
Commissioner,
Japan Patent Office

小 川



【書類名】	特許願
【整理番号】	P20040204
【提出日】	平成17年 1月 7日
【あて先】	特許庁長官 小川 洋 殿
【国際特許分類】	H01L 31/00 C09C 1/42
【発明者】	
【住所又は居所】	神奈川県平塚市追分2番1号 横浜ゴム株式会社 平塚製造所内
【氏名】	丸山 司
【特許出願人】	
【識別番号】	000006714
【氏名又は名称】	横浜ゴム株式会社
【代理人】	
【識別番号】	100099759
【弁理士】	
【氏名又は名称】	青木 篤
【電話番号】	03-5470-1900
【選任した代理人】	
【識別番号】	100077517
【弁理士】	
【氏名又は名称】	石田 敬
【選任した代理人】	
【識別番号】	100087413
【弁理士】	
【氏名又は名称】	古賀 哲次
【選任した代理人】	
【識別番号】	100082898
【弁理士】	
【氏名又は名称】	西山 雅也
【手数料の表示】	
【予納台帳番号】	209382
【納付金額】	16,000円
【提出物件の目録】	
【物件名】	特許請求の範囲 1
【物件名】	明細書 1
【物件名】	図面 1
【物件名】	要約書 1
【包括委任状番号】	9801418

【書類名】 特許請求の範囲

【請求項 1】

(i) 有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液と (i i) イオン性液体とを混合し、溶媒を除去することを含んでなる光電変換素子用クレイ含有電解質の製造方法。

【請求項 2】

有機化層状粘土鉱物が層状粘土鉱物の交換無機イオンの少なくとも一部を有機オニウムイオンによってイオン交換されたものである請求項 1 に記載の製造方法。

【請求項 3】

イオン性液体が第 4 級アンモニウム塩類、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類及びピロリジニウム塩類からなる群から選ばれた少なくとも一種である請求項 1 又は 2 に記載の製造方法。

【請求項 4】

透明導電膜と金属酸化物半導体多孔質膜を含む光電極と、この光電極に対向して配置される対向電極と、前記光電極と対向電極との間に配された電解質層を含んでなり、前記電解質層として請求項 1 ～ 3 のいずれか 1 項に記載の製造方法で製造されたクレイ含有電解質を含んでなる光電変換素子。

【請求項 5】

請求項 4 に記載した光電変換素子の金属酸化物半導体多孔質膜に光増感色素を担持させてなる色素増感太陽電池。

【書類名】 明細書

【発明の名称】 光電変換素子用電解質の製造方法及びその電解質を含む光電変換素子

【技術分野】

【0001】

本発明は光電変換素子用電解質の製造方法及びその電解質を用いた光電変換素子に関する。

【背景技術】

【0002】

光電変換素子は、光エネルギーを電気エネルギーへ変換する素子であり、このため、太陽電池に利用される。太陽電池の例としては、シリコン系太陽電池、化合物半導体太陽電池が挙げられるが、最近これら太陽電池よりも安価に製造できる色素増感太陽電池が注目されている。しかしながら、色素増感太陽電池は電気化学電池のため、電解質として有機電解液やイオン性液体などが使用されており（例えば特許文献1参照）、有機電解液を用いる場合には、長期使用時に揮発、枯渇により発電効率が低下してしまうという問題があり、また、電解質としてイオン性液体を用いる場合には、長期使用時の、揮発、枯渇は防止できるものの、液漏れによる問題があった。

【0003】

【特許文献1】 米国特許第4927721号明細書

【特許文献2】 WO95/18456号明細書

【発明の開示】

【発明が解決しようとする課題】

【0004】

従って、本発明は長期間使用に際しても電解液の揮発、枯渇の問題がなく、また液漏れの問題もない、発電効果に優れた光電変換素子用電解質の製造方法を提供することを目的とする。

【課題を解決するための手段】

【0005】

本発明に従えば、(i)有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液と(ii)イオン性液体とを混合し、溶媒を除去することを含んでなる光電変換素子用クレイ含有電解質の製造方法及びそれを電解質として用いた光電変換素子が提供される。

【発明の効果】

【0006】

本発明によれば、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体とを混合した後、溶媒を除去することにより製造したクレイ含有電解質を光電変換素子として用いた色素増感太陽電池は、イオン性液体含有電解液の電池と同等以上の性能を示しながら、液漏れはなく、また、有機化層状粘土鉱物とイオン性液体を添加混合して製造された電解質と比較して発電効率が高くなるので、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体とを混合して得られた電解質は、電解質の液漏れを防止し、安全性、耐久性に優れた色素増感太陽電池を提供することができる。

【発明を実施するための最良の形態】

【0007】

本発明者らは、前述の光電変換素子の従来の電解質の問題を解決すべく研究を進めた結果、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体とを混合した後、溶媒を除去することによりクレイ含有電解質を製造し、このクレイ含有電解質を含む光電変換素子を用いた色素増感太陽電池を作製することにより、イオン性液体含有電解液の電池と同等以上の性能を示しながら、液漏れはなく、また、有機化層状粘土鉱物とイオン性液体とを混合して製造された電解質と比較して、発電効率が高い色素増感太陽電池が得られることを見出した。このように、本発明によれば、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体とを混合して得られる電解質が、電解質の液漏れを防止し、安全性、耐久性に優れた電池を提供することができる。

【0008】

本発明では有機化層状粘土鉱物を、トルエン、キシレン等の芳香族炭化水素、テトラヒドロフラン、メチルセロソルブ等のエーテル類、アセトン、メチルエチルケトン等のケトン類、ヘキサン、ミクロヘキサン等の脂肪族炭化水素、エタノール、イソプロパノール等のアルコール類、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン系炭化水素、酢酸エチル、フタル酸ジブチル等のエステル類、ジメチルホルムアミド、N-メチルピロリドンのアミド類、ジメチルスルホキシドのようなスルホキシド類などの溶媒中に、例えば0.01～50重量%の濃度で膨潤分散させて、イオン性液体を添加混合し、溶媒を除去することによって、クレイ含有電解質を製造する。前記有機化層状粘土鉱物とイオン性液体との混合比には特に限定はなく、目的に応じて適宜選定すればよいが、例えば有機化層状粘土鉱物及びイオン性液体との比には特に限定はないが、有機化層状粘土鉱物／イオン性液体（重量比）が0.01／100～70／100であるのが好ましく、0.05／100～50／100であるのが更に好ましい。

【0009】

光電変換素子の中でも光起電力素子の一つである太陽電池はクリーンな発電システムとして注目されている。特に、色素増感太陽電池は、スイスのグレツェルらが開発したもので、有機系材料を使う太陽電池の中では光電変換効率が高く、シリコン系太陽電池と比較すると製造コストが安いなどの利点があり、新しいタイプの太陽電池として注目を集めている。図1に色素増感太陽電池の代表的な構成の一例を示す。色素増感型太陽電池の代表的な例としては、ルテニウム錯体色素増感型二酸化チタン太陽電池が挙げられる。以下、このルテニウム錯体色素増感型二酸化チタン太陽電池を例にとり電池の構成を説明すると、図1に示すように、ガラスなどの透明基板1の一面透明導電膜2（例えば、スズをドーブした酸化インジウム（ITO）膜）を設け、その上に、酸化チタンなどの酸化物半導体微粒子からなり、光増感色素（例えばルテニウム錯体色素）が担持された酸化物半導体多孔質膜3が形成され、透明基板1、透明導電膜2及び酸化物半導体多孔質膜3が光電極4を構成している。この光電極4に対向して対向電極5が配置されており、これらの光電極4と対向電極5との間に、本発明の電解質から構成される電解質層6を配置することができる。

【0010】

この色素増感太陽電池においては、太陽光などの光を透明基板1側から入射すると、光電極4と対向電極5との間に起電力が生じ、光電極4から対向電極5に電子が流れ、発電が行われる。図2にも示すように、対向電極5は、金属板などの導電性基板又はガラス板などの非導電性基板7上に白金、金、炭素などの導電膜を形成したものあるいはガラス板などの非導電性基板7上にITOなどの導電性金属酸化物膜、白金、金、炭素などの導電膜を順次積層したものが用いられる。特に白金は対向電極5から電解質6への電子移動を円滑に行える触媒作用が大きいため、白金薄膜8を有する対向電極5が多く用いられている。

【0011】

本発明で用いて有機化層状粘土鉱物を製造するに際して使用することができる層状粘土鉱物としては、ケイ酸四面体が2次元シート状に結合したフィロケイ酸塩の使用が好ましく、具体的には、例えばモンモリロナイト、バンデライト、サボナイト、バイデライト、ノントロナイト、ヘクトライト、スティブンスサイト等のスメクタイト系粘土鉱物やバーミキュライト等のバーミキュライト系粘土鉱物、ムスコバイト、フロコバイトなどのマイカなどの、天然又は合成の粘土鉱物をあげることができる。これらのうち、水中で膨潤し、陽イオン交換能を有するスメクタイト系粘土鉱物、膨潤性マイカなどの使用が好ましい。これら層状粘土鉱物の陽イオン交換量は、10～300ミリ当量／100gのものが好ましい。本発明では、特に、クニミネ工業の天然モンモリロナイト（商品名クニピアF）、クニミネ工業の合成スメクタイト（スメクトンSA）、コープケミカルの合成膨潤性雲母（商品名ソマシフME-100）、合成スメクタイト（ルーセントライトSWN, SWF）が好適に用いられる。

【0012】

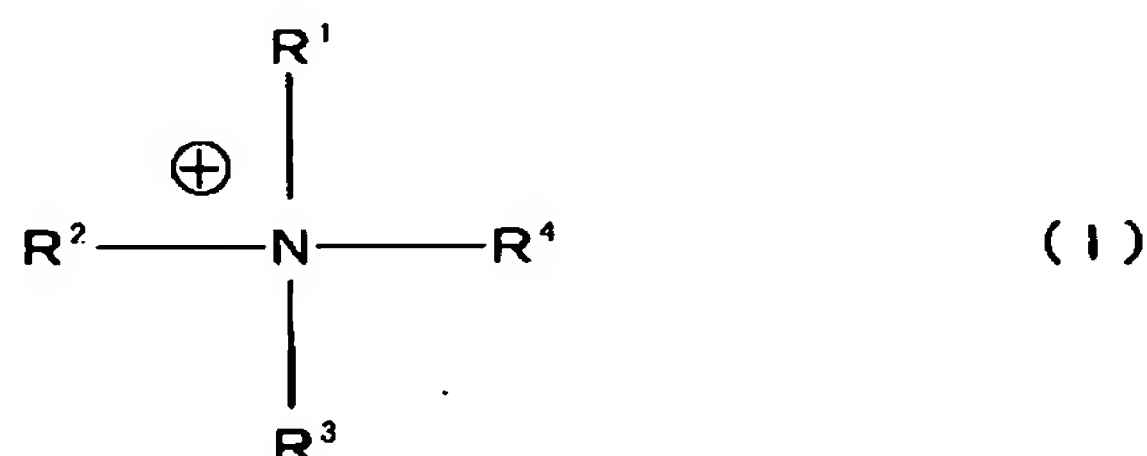
本発明に係る有機化層状粘土鉱物は一般的な層間の陽イオン交換を行なうことで得ることができる。例えば前述のような粘土鉱物の水系スラリーに有機オニウムイオンを添加し、攪拌下反応を完了した後、濾過洗浄乾燥することによって得ることができる。ここで有機オニウムイオンとは、酸素、硫黄、窒素などの様な孤立電子対をもつ元素を含む化合物において、これらの孤立電子対にプロトン又は他の陽イオン型の試薬などが配位結合して生じた有機オニウム化合物から発生したイオンである。

【0013】

有機オニウムイオンとしては、層状粘土鉱物の交換無機イオンが有機オニウムイオンで置換された有機化層状粘土鉱物が、下記イオン性液体に分散、増粘可能となるものであれば特に限定はないが、アンモニウムイオン、ホスホニウムイオン、オキシニウムイオン、スルホニウムイオン等があげられる。このうちアンモニウムイオンが最も一般的であり、好ましくは第4級アンモニウムイオンであり、具体的には、脂肪族アンモニウムイオン、ビリジニウムイオン、キノリニウムイオン、イミダゾリウムイオン、ピロリジニウムイオン、ピペリジニウムイオン、ペタイン類、レシチン、カチオン染料（色素）等を例示できる。好ましくは下記式（1）に示す脂肪族アンモニウムイオンであり、例えばヒドロキシポリオキシエチレントリアルキルアンモニウム、ヒドロキシポリオキシプロピレントリアルキルアンモニウム、ジ（ヒドロキシポリオキシエチレン）ジアルキルアンモニウム、ジ（ヒドロキシポリオキシプロピレン）ジアルキルアンモニウム等が挙げられる。有機オニウムイオンを含む有機オニウム塩は、例えば Cl^- 、 Br^- 、 I^- 、 NO_3^- 、 OH^- 、 CH_3COO^- 、 CH_3SO_3^- 等のアニオンよりなる塩を挙げることができる。本発明の有機化層状粘土鉱物を調整するための有機オニウム塩としては、市販品（例えばライオン（株）製エソカードシリーズ、旭電化工業（株）製アデカコールCCシリーズ）を用いることができる。本発明の有機化層状粘土鉱物は、市販品（例えばコープケミカル社製のルーセントライトSEN、SPN等）を用いることもできる。

【0014】

【化1】



【0015】

（式中、 R^1 は炭素数1～30の炭化水素基、 R^2 、 R^3 はポリオキシエチレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）、ポリオキシプロピレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）又は炭素数1～10の炭化水素基、 R^4 はポリオキシエチレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）又はポリオキシプロピレン基（ $-(\text{CH}_2\text{CH}(\text{CH}_3)\text{O})_n-\text{H}$ 、 $-(\text{CH}_2\text{CH}_2\text{CH}_2\text{O})_n-\text{H}$ ）、 $n=1\sim50$ を示す。）

【0016】

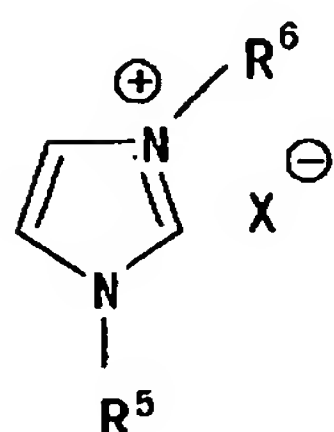
本発明に従って層状粘土鉱物を有機オニウムイオンで有機化するための有機化条件には特に限定はないが、好ましくは層状粘土鉱物の陽イオン交換容量に対して、有機オニウムイオン0.3～2.0倍量、更に好ましくは0.5～1.5倍量を、好ましくは10～95℃の温度で反応させることによって有機化するのが好ましい。

【0017】

本発明において使用するイオン性液体には特に限定はなく、従来からの電解質として使用されている任意のイオン性液体を用いることができる。具体的には大野弘幸編「イオン性液体—開発の最前線と未来—」CMC出版（2003）、「イオン性液体の機能創製と応用」エヌ・ティー・エス（2004）等に記載されている第4級アンモニウム塩類、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類、ピロリジニウム塩類、ピペリジニウム塩類等（塩としては、例えば I^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $N(CN)_2^-$ 等のアニオンよりなる塩を挙げることができる）が挙げられる。好ましいイオン性液体としては、脂肪族4級アンモニウム塩類、イミダゾリウム塩類、ピリジニウム塩類、ピロリジニウム塩類であり、特に好ましいのは、下記式（II）に示すイミダゾリウム塩類である。

【0018】

【化2】



(II)

【0019】

（式中、 R^5 はメチル基又はエチル基、 R^6 は炭素数1～8の炭化水素基、 X は I^- , BF_4^- , PF_6^- , CF_3COO^- , $CF_3SO_3^-$, $N(CF_3SO_2)_2^-$, $N(CN)_2^-$ 等のアニオンを示す。）

【0020】

本発明に従って、有機化層状粘土鉱物とイオン性液体から製造された電解質を光電変換素子用電解質として用いる場合、レドックス対を併用することが好ましい。レドックス対は、特に限定はされず、ヨウ素／ヨウ化物イオン、臭素／臭化物イオンなどを用いることができる。例えば、ヨウ素と LiI , NaI , KI 等の金属ヨウ化物、ヨウ素と4級イミダゾリウム化合物のヨウ化物塩、4級ピリジニウム化合物のヨウ化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物のヨウ化物塩などのヨウ素／ヨウ化物イオン対や臭素と $LiBr$, $NaBr$, KBr 等の金属臭化物、臭素と4級イミダゾリウム化合物の臭化物塩、4級ピリジニウム化合物の臭化物塩、テトラアルキルアンモニウム化合物の臭化物塩などの臭素／臭化物イオン、フェロシアン酸塩—フェリシアン酸塩、フェロセン—フェリニウム塩等の金属錯体、ジスルフィド化合物とメルカプト化合物の硫黄化合物、ヒドロキノンとキノンなどが挙げられる。好ましくは、ヨウ素とヨウ化物塩のレドックス対が好ましい。これらレドックス対は、単独でも2種以上混合して用いても良い。

【0021】

本発明に従って製造された電解質には、前記必須成分に加えて、有機化層状粘土鉱物とイオン性液体とからなる固体状又はゲル状の電解質を液状化しない程度までの溶媒を用いてもよい。用いる溶媒としては、例えばエチレンカーボネート、プロピレンカーボネート等の炭酸エステル類、エチレングリコールジアルキルエーテル、プロピレングリコールジアルキルエーテル等のエーテル類、エチレングリコールモノアルキルエーテル、プロピレングリコールモノアルキルエーテル等のアルコール類、エチレングリコール、プロピレングリコール等の多価アルコール類、プロピオニトリル、メトキシプロピオニトリル、シアノエチルエーテル等のニトリル化合物、ジメチルスルホキシド、スルホラン等の非プロトン極性溶媒類等が挙げられる。また、これら溶媒は単独でも2種又はそれ以上の混合物を用いてもよい。

【0022】

また、光電変換素子の短絡電流を向上させる目的で無機塩を添加してもよい。好ましい無機塩としてはアルカリ金属、アルカリ土類金属塩であり、具体的にはヨウ化リチウム、ヨウ化ナトリウム、ヨウ化カリウム、ヨウ化マグネシウム、ヨウ化カルシウム、トリフルオロ酢酸リチウム、トリフルオロ酢酸ナトリウム、チオシアン酸リチウム、四フッ化ホウ酸リチウム、六フッ化りん酸リチウム、過塩素酸リチウム、トリフルオロメタンスルホン酸リチウム、リチウムビス（トリフルオロメタンスルホン）イミド等が挙げられ、単独でも2種類以上を併用してもよい。また、光電変換素子の開放電圧を向上させる目的でピリジン類、ベンズイミダゾール類を添加してもよく、具体的には、メチルピリジン、エチルピリジン、プロピルピリジン、ブチルピリジン等のアルキルピリジン類、メチルイミダゾール、エチルイミダゾール、プロピルイミダゾール等のアルキルイミダゾール類が挙げられる。その添加量にも特に限定はなく、本発明の目的を損わない限り、従前通りとすることができる。

【0023】

以下、図1に示す光電変換素子及び色素増感太陽電池について説明する。

光電極4は、透明基板1と透明導電膜2と酸化物半導体多孔質膜3により構成されている。透明基板1は、ガラス板、ポリスチレン、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリカーボネート、ポリエチレンスルフィド、環状オレフィンポリマー、ポリエーテルサルフォン、ポリアリレート、トリアセチルセルロースなどの樹脂基板を用いることができ、光透過性が良好なものが良い。

【0024】

透明導電膜2は、アンチモンやフッ素がドーブされた酸化スズ、アルミニウムやガリウムがドーブされた酸化亜鉛、スズがドーブされた酸化インジウム等の導電性金属酸化物が挙げられる。導電膜の厚さは、好ましくは0.01～10 μ m程度である。導電膜を設けるための方法も従来通りとすることができ、例えば塗布法、スバタリング法、真空蒸着法、スプレーパイロリシス法、化学気相成長法（CVD）、ゾルゲル法等が挙げられる。

【0025】

酸化物半導体多孔質膜3は、酸化物半導体微粒子の分散液を透明導電膜2上に塗布することによって得られる。酸化物半導体微粒子としては、酸化チタン、酸化スズ、酸化亜鉛、酸化タングステン、酸化ジルコニウム、酸化ハフニウム、酸化ストロンチウム、酸化バナジウム、酸化ニオブ等が挙げられ、単独又は2種以上を混合して用いても良い。酸化物半導体微粒子の分散液は、上記半導体微粒子と分散媒をサンドミル、ビーズミル、ボールミル、3本ロールミル、コロイドミル、超音波ホモジナイザー、ヘンシェルミキサー、ジェットミル等の分散機で混合することにより得られる。また、分散液中の微粒子の再凝集を防ぐために、アセチルアセトン、塩酸、硝酸、界面活性剤、キレート剤などを添加しても良い。また、分散液の増粘を目的としてポリエチレンオキシドやポリビニルアルコールなどの高分子、セルロース系の増粘剤など、各種増粘剤を添加することもできる。半導体微粒子分散液として市販品（昭和電工（株）製酸化チタンペーストSP100、SP200、ソーラロニクス社製酸化チタン微粒子Nanoxide T、ベクセル・テクノロジー社製チタニア塗布ペーストPEC01）を用いることも可能である。半導体微粒子の分散液を透明導電膜に塗布する方法としては、例えば公知の湿式成膜法を用いることができる。湿式成膜法としては、特に制限はなく、例えばディッピング法、スピンコーティング法、キャスト法、ダイコート法、ロールコート法、ブレードコート法、バーコート法等が挙げられる。

【0026】

また、酸化物半導体微粒子の分散液を透明導電膜上に塗布後、微粒子間の電子的なコンタクトの向上、透明導電膜との密着性の向上、膜強度の向上を目的として加熱処理、化学処理、プラズマ又はオゾン処理を行うのが好ましい。加熱処理の温度としては、好ましくは40℃～700℃であり、より好ましくは40℃～650℃である。また、処理時間としては特に制限はないが、通常は10秒～24時間程度である。化学処理としては、四塩

化チタン水溶液を用いた化学メッキ処理、カルボン酸誘導体を用いた化学吸着処理、三塩化チタン水溶液を用いた電気化学的メッキ処理等が挙げられる。

【0027】

また、上記酸化物半導体多孔質膜3に光増感色素を担持させた光電変換素子が色素増感太陽電池である。光増感色素としては、可視光領域及び／又は赤外光領域に吸収を持つ色素であれば特に限定されなく、金属錯体又は有機色素等を用いることができる。具体的には、ピピリジン構造やターピリジン構造などの配位子が配位したルテニウム錯体色素、ポルフィリン系色素、フタロシアニン系色素、シアニン系色素、メロシアニン系色素、キサンテン系色素等を用いることができる。担持させる方法に特に制限はないが、上記色素を、例えば水、アルコール類に溶解させ、色素溶液に上記多孔質膜3を浸漬又は色素溶液を上記多孔質膜に塗布することにより担持される。

【0028】

光電極4の対向電極である電極5は、例えば金属、表面に導電膜を有するガラス又は樹脂基板などを用いることができる。金属としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン等の金属などを用いることができる。樹脂基板としては、ポリメチルメタクリレート、ポリカーボネート、ポリスチレン、ポリエチレンサルファイド、ポリエーテルスルホン、ポリオレフィン、ポリエチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリアリレート、ポリイミド、トリアセチルセルロースなどを用いることができる。表面に設ける導電膜としては、白金、金、銀、銅、アルミニウム、インジウム、チタン等の金属、酸化ルテニウム、アンチモンやフッ素がドーブされた酸化スズ、アルミニウムやガリウムがドーブされた酸化亜鉛、スズがドーブされた酸化インジウム等の導電性金属酸化物、炭素等が挙げられる。導電膜の厚さは、好ましくは0.01～10μm程度である。導電膜を設けるための方法も従来通りとすることができ、例えば塗布法、スパッタリング法、真空蒸着法、スプレーパイロリシス法、化学気相成長法(CVD)、ゾルゲル法等が挙げられる。

【0029】

また、対向電極5として、上記基板上に導電性高分子膜を形成させた電極及び導電性高分子フィルム電極を用いてもよい。導電性高分子としては、ポリチオフェン、ポリピロール、ポリアニリン等が挙げられる。基板上に導電性高分子膜を形成させる方法は、通常湿式成膜法として知られているディッピング法やスピンコーティング法等を用いて、高分子分散液から基板上に導電高分子膜を形成することができる。導電性高分子分散液としては、特願2003-349793号出願及び特願2004-105439号出願で開示したポリアニリン分散液や市販品であるバイترونP(バイエル社製ポリチオフェン誘導体水分散液)、アクアセーブ(三菱レイヨン(株)製ポリアニリン誘導体水溶液)等を用いることができる。また、基板が上記導電基板である場合、上記手法に加えて電解重合法によっても基板上に導電性高分子膜を形成させることができる。導電性高分子フィルム電極は、電解重合法によって電極上に形成された導電性高分子フィルムを電極から剥離した自立性フィルム又は導電性高分子分散液から通常湿式成膜法として知られているキャスト法やスピンコーティング法等を用いて形成された自立性フィルム等を用いることもできる。ここで言う導電性高分子分散液は、導電性高分子微粒子が溶媒中に分散している状態と導電性高分子が溶媒中に溶解している状態とが混在しているものを、便宜上導電性高分子分散液としている。

【実施例】

【0030】

以下、実施例によって本発明を更に説明するが、本発明の技術的範囲をこれらの実施例に限定するものでないことはいうまでもない。

【0031】

有機化層状粘土鉱物

コープケミカル(株)製、合成スメクタイト「ルーセントタイトSPN」を有機化層状粘土鉱物として使用した。

【0032】

イオン性液体の調製

トルエン50 mLに1-メチルイミダゾール20 g (0.24 mol)とヨウ化プロピル41.4 g (0.24 mol)を溶解させた後、60℃、15時間窒素下で反応を行った。反応終了後、反応溶液はトルエン層と1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド層の2層に分離した。トルエン層を除去することにより1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド層を単離した。得られた1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイドをトルエン20 mLで2回洗浄後、真空乾燥することによりイオン性液体として用いた。

【0033】

電解質の合成

表Iに示す配合で電解質1～4を合成した。

【0034】

【表1】

表I

	電解質			
	1	2	3	4
有機化層状粘土鉱物*1	400mg	400mg	—	—
イオン性液体*2	5mL	5mL	5mL	—
3-メトキシプロピオニトリル	—	—	—	5mL
1,2-ジメチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド	—	—	—	0.4g
ヨウ化リチウム	0.07g	0.07g	0.07g	0.07g
ヨウ素	0.19g	0.19g	0.19g	0.06g
4-tert-ブチルピリジン	0.34g	0.34g	0.34g	0.34g

*1：ルーセントタイトSPN（コープケミカル（株）製の合成スメクタイト）

*2：前記方法で調製した1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド

【0035】

電解質1

前記ルーセントタイトSPN400 mgをアセトニトリル10 mLに膨潤分散させた後、イオン性液体1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド5 mLを添加した。この混合物を室温で6時間攪拌した後、アセトニトリルを真空留去することにより、イオン性液体と有機化層状粘土鉱物からなるゲル状物質を得た。このゲル状物質にヨウ化リチウム0.07 g、ヨウ素0.19 g、4-tert-ブチルピリジン0.34 gを添加し、攪拌混合することにより電解質1を得た。

【0036】

電解質2

ルーセントタイトSPN400 mg、イオン性液体1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド5 mL、ヨウ化リチウム0.07 g、ヨウ素0.19 g及び4-tert-ブチルピリジン0.34 gを乳鉢で混合することにより電解質2を得た。

【0037】

電解質3

イオン性液体1-メチルー3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド5 mLに、ヨウ化リチウム0.07 g、ヨウ素0.19 g及び4-tert-ブチルピリジン0.34 gを添

加し、攪拌混合することにより電解質 3 を得た。

【0038】

電解質 4

3-メトキシプロピオニトリル 5 mL に、1, 2-ジメチル-3-プロピルイミダゾリウムアイオダイド 0.4 g、ヨウ化リチウム 0.07 g、ヨウ素 0.06 g 及び 4-tert-ブチルピリジン 0.34 g を添加し、攪拌混合することにより電解質 4 を得た。

【0039】

上で得た電解質 1～4 を用いて図 2 に示す構成の電池でその電流電圧特性を求めた。結果は表 11 に示す。なお、電池を構成する電極は以下のようにして作製した。

【0040】

透明導電性ガラス基板（日本板硝子社製、フッ素添加酸化スズ膜を有するガラス板）表面に、二酸化チタン粉末（P25、平均粒径 25 nm、デグサ社製）とアセチルアセトン、蒸留水、および界面活性剤（Triton X100, Acros Organics 社製）とを乳鉢で混合して作成したペーストを塗布、乾燥後、460℃で45分間焼結することにより、透明導電性ガラス基板上に多孔質酸化チタン薄膜を形成させた。この多孔質酸化チタン薄膜を有するガラス基板をルテニウム錯体色素（シス-（ジチオシアナート）-N, N'-ビス（2, 2'-ビビリジル-4, 4'-ジカルボキシリクアシッド）ルテニウム（II）錯体）のエタノール溶液（濃度 $3 \times 10^{-4} \text{ mol/L}$ ）に12時間浸漬させた。アセトニトリルで洗浄後、暗所、窒素気流下で乾燥することにより多孔質酸化チタン薄膜に増感色素を担持させた。また、透明導電性ガラス基板（同上）上にスパッタリング法により白金薄膜を形成して、対極とした。上記光電極と対極の間に電解質層を形成した。光電極と対極とをクリップで固定することにより太陽電池を作製した。

【0041】

標準例 1、実施例 1 及び比較例 1～2

図 2 に示すような構成の電池を組み立て、500 W キセノンランプ（ウシオ社製）からの光（強度 100 mW/cm^2 ）を酸化チタン電極側から照射し、デジタルソースメーター（ケースレーインスツルメンツ社製）で電流電圧特性を測定した。

【0042】

【表 2】

表 11

	電解質	電池作製時		作製後 1 週間	
		短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)	短絡電流 (mA/cm ²)	開放電圧 (V)
実施例 1	電解質 1	11.6	0.60	11.7	0.61
比較例 1	電解質 2	10.8	0.58	10.7	0.58
比較例 2	電解質 3	7.1	0.57	7.0	0.56
標準例 1	電解質 4	14.1	0.72	0.003	0.32

【0043】

表 11 の結果から明らかなように、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液を用いて調製した電解質 1（実施例 1）は、固体状の有機化層状粘土鉱物とイオン性液体を混合して調製した電解質 2（比較例 1）及びイオン性液体を用いた電解質 3（比較例 2）と比較して短絡電流及び開放電圧が大きくなる。また、測定終了後、電解質 3（比較例 2）のイオン性液体電解質を用いた電池では、ガラス電極を張り合わせた隙間から電解液の一部が漏れ出しているのが観察された。一方、ニトリル系有機溶媒を用いた電解質 4（標準例）で構成された電池は、電池作製時には電解質 1～3 を用いた電池よりも短絡電流、開放電圧

ともに大きかったが、電池作製１週間後には、電解液が揮発してしまい発電できなくなった。以上の結果から、本発明の有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液から調製した電解質１は、光照射時の短絡電流、開放電圧が大きく、電極間からの漏れがない、安定性に優れた色素増感太陽電池を提供する。

【産業上の利用可能性】

【００４４】

以上の通り、本発明に従って、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体とを混合した後、溶媒を除去することによって製造されたクレイ含有電解質を用いて作製した色素増感太陽電池は、イオン性液体含有電解液の電池と同等以上の性能を示しながら、液漏れはなく、また、有機化層状粘土鉱物とイオン性液体を添加混合して製造された電解質と比較して、発電効率が高くなるので、有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体とを混合して得られた電解質は、電解質の液漏れを防止し、安全性、耐久性に優れ、例えば色素増感太陽電池の光電変換素子などとして有用である。

【図面の簡単な説明】

【００４５】

【図１】色素増感太陽電池の構成の一例を示す図面である。

【図２】実施例等で用いた電池の構成を示す図面である。

【符号の説明】

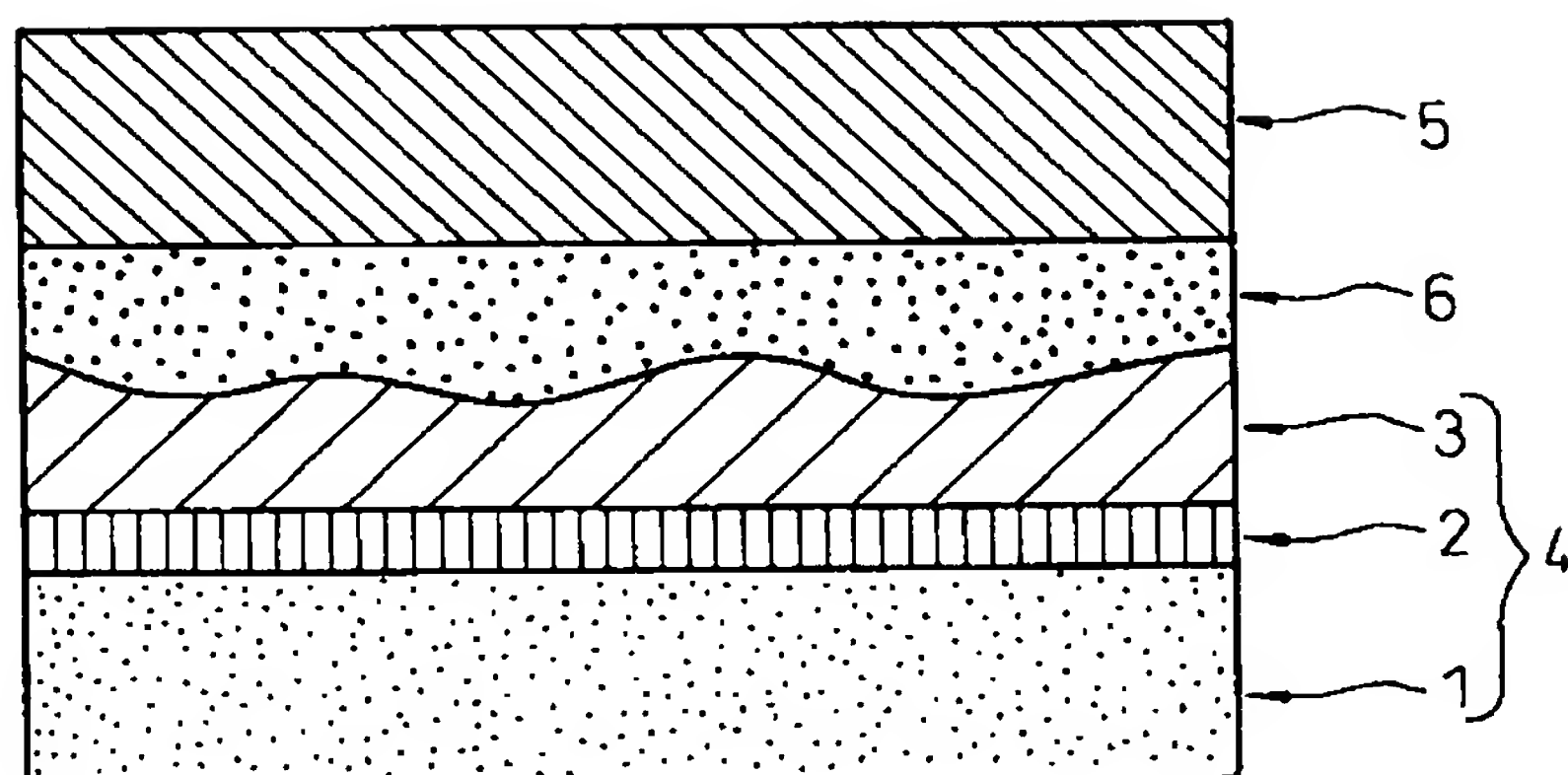
【００４６】

- １ 透明基板
- ２ 透明導電膜
- ３ 酸化物半導体多孔質膜
- ４ 光電極
- ５ 対向電極
- ６ 電解質層

【書類名】 図面

【図 1】

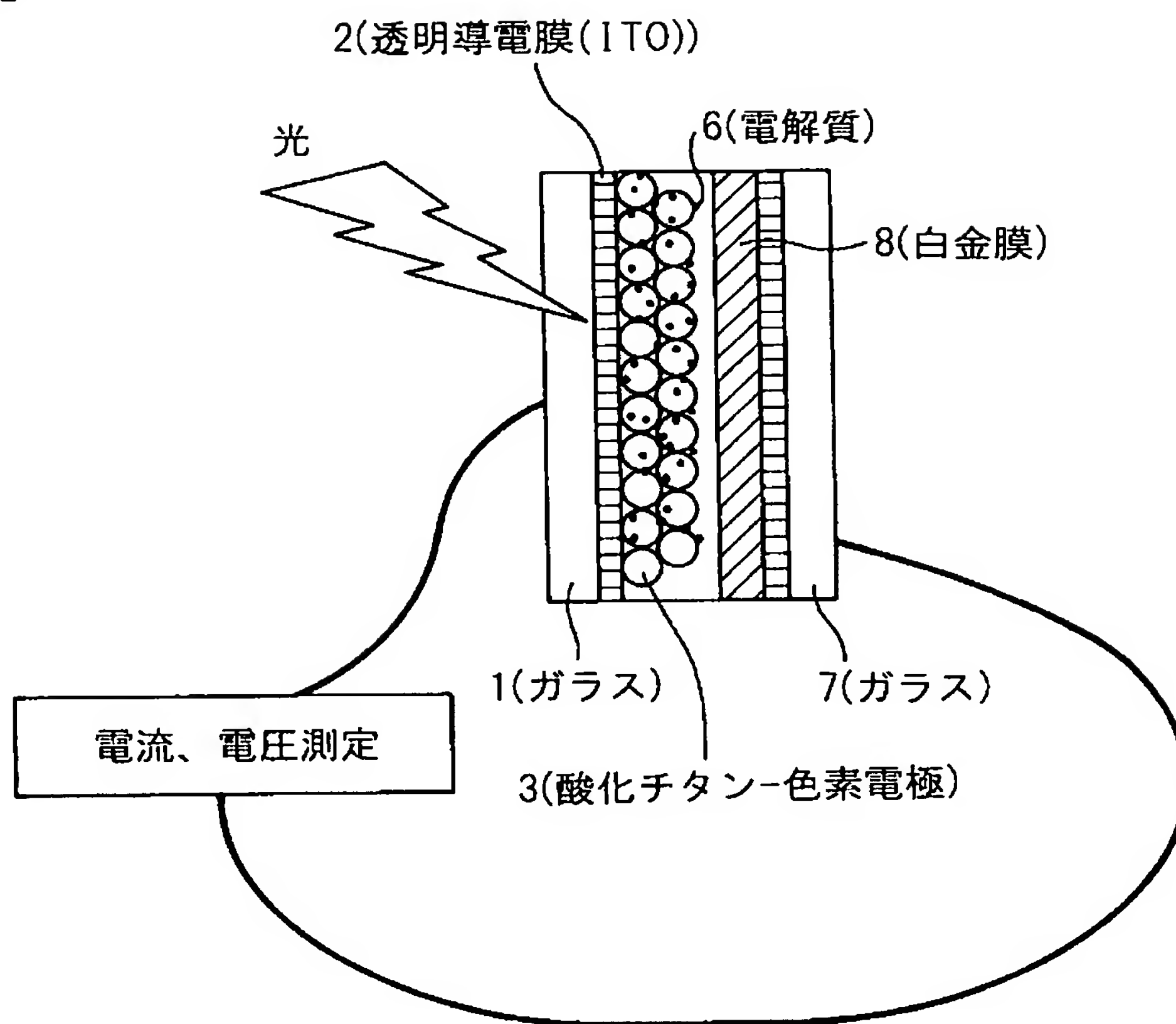
図 1



- 1…透明基板
- 2…透明導電膜
- 3…酸化物半導体多孔質膜
- 4…光電極
- 5…対向電極
- 6…電解質層

【図 2】

図 2



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 電解質の揮発や枯渇の問題がなく、また液漏れの問題もない光電変換素子用電解質の製造。

【解決手段】 有機化層状粘土鉱物の膨潤分散液とイオン性液体を含む電解質とを混合し、溶媒を除去することを含む光電変換素子用電解質の製造方法。

【選択図】 図 2

出願人履歴

0 0 0 0 0 6 7 1 4

19900807

新規登録

東京都港区新橋5丁目36番11号

横浜ゴム株式会社